

Сверхпроводимость: физика, химия, техника  
1990, т.3, №12  
часть 1

## ВНЕДРЕНИЕ ИНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ В КЕРАМИКУ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ И ЕЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПАРАМЕТРЫ

В.М.Кошкин, В.Д.Запорожский, К.В.Савченко, Е.Е.Овчакина, А.А.Макаров  
Харьковский политехнический институт, 310002, Харьков

Статья поступила в редакцию 7 мая 1990 г.,  
принята к печати 20 июля 1990 г.

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, критические параметры, инородные молекулы.

Мэтьюз с соавторами получили впечатляющие результаты о влиянии различных газов на температуру сверхпроводящего перехода в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . В ряде работ эти данные были подвергнуты сомнению. В данной работе показано, что эффекты, подобные обнаруженным Мэтьюзом, воспроизводимы в парах азота, в атмосфере водорода под давлением и при воздействии химически активных молекул бензонитрила. Выяснена природа нестационарности подобного рода эффектов. Предложена качественная модель, интерпретирующая явление как результат влияния растущих трещин — концентраторов упругих напряжений. Эти трещины возникают и распространяются вследствие продвижения к устью трещины адсорбированных молекул среди.

В работах [1,2] были получены весьма эффективные результаты при изучении влияния газовой среды на критическую температуру  $T_c$  сверхпроводящей керамики. Сообщалось, что выдержка керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в парах аргона, гелия и особенно азота приводит к огромному увеличению  $T_c$ , вплоть до 135 K. В [1] сообщалось также, что температурное циклирование образцов в атмосфере азота приводит к неоднозначным изменениям  $T_c$ . Однако в [3] этот эффект полностью опровергается.

Между тем столь значительный эффект мог бы судить, разумеется, замечательные возможности не только в отношении увеличения  $T_c$ , но и в отношении управления параметрами сверхпроводника.

Мы предприняли исследование, имевшее целью не только воспроизведение результатов [1,2], но и попытку изучить влияние других молекул, в том числе химически более активных, чем азот и гелий, на сверхпроводящие параметры ВТСП-керамики. Рассматривалось электросопротивление образцов и их магнитная восприимчивость в интервале температур 77–300 K в атмосфере азота и водорода при изменении давления последнего от 1 до 30 ат. Изучено также влияние химически активных молекул: бензонитрила и гидразина. Образцы керамики представляют собой "рентгенографически" чистую ортомодификацию. Плотность образцов 5 г/см<sup>3</sup>. Электросопротивление R образцов измерялось по четырехзондовой схеме на постоянном токе со сменой его направления для исключения влияния термо-Э.Д.С. Применились контакты из индия и серебра, проверялась их омичность. Магнитная восприимчивость измерялась путем определения индуктивности катушки с помещенным в нее образцом керамики на частоте 5 кГц. Зависимости

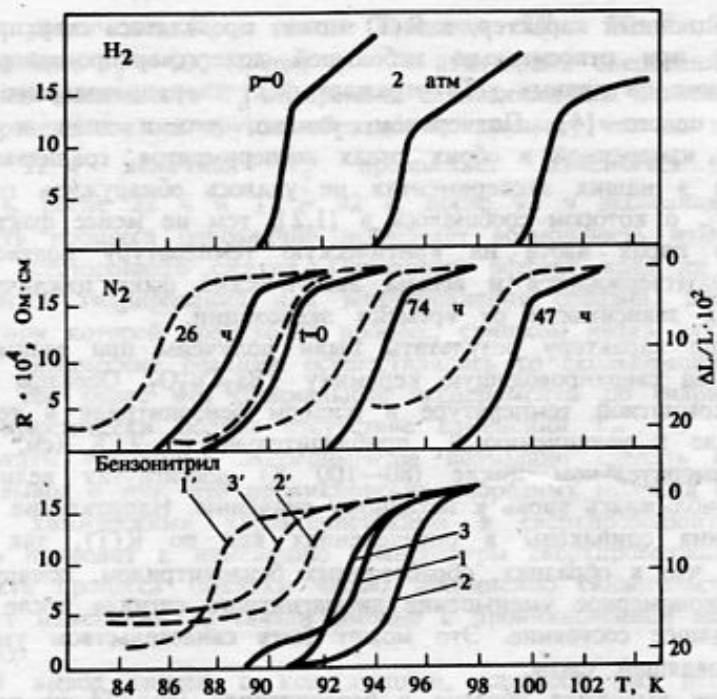


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления  $R$  (сплошная линия) и относительной магнитной восприимчивости  $\chi$  (пунктирная линия) керамики  $YBa_2Cu_3O_7$  при воздействии различных молекул: 1 — исходная; 2 — после экспозиции; 3 — после одного циклирования через 6 ч

$\chi(T)$  и  $R(T)$  определялись в одном эксперименте. Температура регистрировалась с точностью не хуже 0,3 К.

Эксперименты по исследованию влияния азота на параметры ВТСП-керамики проводились следующим образом. Образец, находящийся в газообразном азоте, охлаждали до 77 К, затем в процессе повышения его температуры определяли  $\chi(T)$  и  $R(T)$ . Температура отогрева образцов во всех экспериментах не превышала 100 К (скорость отогрева не более 0,2 К/мин). Экспозиция образцов в парах азота осуществлялась при 77 К, причем во время экспозиции через образец проходил постоянный ток 10 мА. На рис.1 представлены зависимости  $\chi(T)$  и  $R(T)$  для одного и того же образца, измеренные после различных экспозиций его в парах азота. После выдержки образца в течение 26 ч его критическая температура понизилась на 2,5 К. Последующая экспозиция в течение 47 ч привела к повышению  $T_c$  на 9 К по сравнению с исходным значением. Наконец, когда полное время экспозиции составило 74 ч, величина  $T_c$  вновь уменьшилась на 6 К по сравнению с предыдущим значением, хотя все еще превышала исходные значения на 2,5 К.

Отметим, что значения  $T_c$ , определенные по  $\chi(T)$ , всегда ниже, чем определенные по зависимостям  $R(T)$  — как в исходных образцах, так и после обработки в парах азота. Подобное различие наблюдают достаточно часто и связывают с тем, что, поскольку протекание транспортного тока

носит перкаляционный характер, в  $R(T)$  может проявляться сверхпроводящий переход даже при относительно небольшой доле сверхпроводящей фазы, тогда как скачок на кривых  $\chi(T)$  отражает факт сверхпроводящего перехода образца как целого [4]. Подчеркнем, однако, что и знак и величина смещений  $T_c$ , измеренной в обоих типах экспериментов, совпадают. Таким образом, хотя в наших экспериментах не удалось обнаружить гигантского увеличения  $T_c$ , о котором сообщалось в [1,2], тем не менее факт влияния экспозиции в парах азота на критическую температуру подтверждается. Качественно подтверждается и весьма экзотический факт цикличности изменений  $T_c$  в зависимости от времени экспозиции.

Близкие по характеру результаты были получены при взаимодействии бензонитрила на сверхпроводящую керамику  $YBa_2Cu_3O_7$ . Образцы выдерживались при комнатной температуре в жидким бензонитриле в течение 11 ч, что привело к увеличению  $T_c$  приблизительно на 2 К (см. рис.1). В повторном измерительном цикле (80—100 К) достигнутая величина  $T_c$  снижается, приближаясь вновь к исходному значению. Направление смещения и его величина одинаковы в определениях как по  $R(T)$ , так и по  $\chi(T)$ . Укажем, что в образцах, обработанных бенzonитрилом, обнаруживается достаточно закономерное уменьшение диамагнитного сигнала после перехода в сверхпроводящее состояние. Это может быть свидетельством уменьшения доли сверхпроводящей фазы.

Дальнейшая выдержка образца в бенzonитриле (до 154 ч) приводит к появлению различий в поведении  $R(T)$  и  $\chi(T)$ . Если зависимость  $R(T)$  после столь длительной экспозиции в бенzonитриле практически возвращается к исходной, то на графике относительного изменения индуктивности, пропорционального изменению  $\chi$ , обнаруживаются два участка резкого спада: один, совпадающий с  $T_c$ , определенный по  $R(T)$ , и другой, отвечающий более низкому значению  $T_c$  и большей шириной перехода. Это может свидетельствовать, например, об образовании другой ВТСП-фазы с  $T_c \approx 87$  К. Рентгенофазовый анализ этого образца показал, что по крайней мере на его поверхности происходит частичное разложение керамики  $YBa_2Cu_3O_7$  с образованием  $BaCO_3$ , что, конечно, приводит к диспропорционированию состава керамики. Экспозиция  $YBa_2Cu_3O_7$  в жидким гидразине практически сразу вызывает разложение образца на поверхности. Изменения сверхпроводящих параметров не наблюдается.

Не менее неожиданные результаты обнаруживаются при взаимодействии водорода с ВТСП. В этих экспериментах была обеспечена возможность исследовать зависимости  $R(T)$  в камере с высоким (до 300 атм) давлением водорода, поддерживавшимся в течение всего эксперимента. Перед подачей водорода в камеру последняя вакуумировалась до давления  $10^{-2}$  Торр. Исследовано восемь различных образцов сверхпроводящей керамики. Полученные результаты (см. рис.1) демонстрируют очень большие различия во влиянии водорода на величину  $T_c$  — от отсутствия его до увеличения  $T_c$  на 10—11 К и даже понижения  $T_c$  на 3 К. Попытки отыскать корреляции между смещением температуры перехода  $\Delta T = T_c - T_c^0$  (где  $T_c^0$  — температура перехода в исходном образце) и различными нормальными и сверхпроводящими параметрами (остаточное сопротивление  $R_{ост}$ , температурный коэффициент сопротивления в нормальной фазе  $dR/dT$  и ширина сверхпроводящего перехода) не дали статистически достоверного результата. Между тем исследование зависимости изменения  $T_c$  от давления водорода на одном и том же образце

показывает увеличение  $T_c$  с ростом давления ( $T_c^0 = 90$  К,  $T_c = 95,5$  К при  $p = 2$  атм;  $T_c = 100$  К при  $p = 14$  атм; время экспозиции 22–24 ч). Исследование зависимости  $T_c$  от времени экспозиции под давлением водорода 14 атм, проведенное на другом образце, показывает, что по крайней мере в течении 92 ч величина  $T_c$  продолжает изменяться ( $T_c^0 = 89$  К,  $T_c = 91$  К после 22 ч и  $T_c = 92$  К после 92 ч экспозиции). Большая длительность процесса однозначно исключает возможность изменения  $T_c$  в результате всестороннего сжатия. Описанный эффект вряд ли может быть результатом гидрирования или восстановления образца, поскольку температура, при которой происходит процесс, слишком низка для того, чтобы указанные химические реакции осуществлялись со сколько-нибудь заметной скоростью, тем более что специальные эксперименты по гидрированию [5] показали практически полное отсутствие изменений  $T_c$ .

Результаты описанных экспериментов позволяют сделать вполне определенный вывод о том, что проникновение инородных молекул с совершенно разными химическими характеристиками в сверхпроводящую керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  приводит к изменению температуры сверхпроводящего перехода. Длительность процесса (десятки часов) несомненно свидетельствует о том, что эффект изменения  $T_c$  связан именно с проникновением молекул среды в керамику.

Второй вывод связан с констатацией, казалось бы, неоднозначности результата влияния внедрения молекул на величину  $T_c$ : немонотонной зависимости эффекта от времени воздействия, различной величины и даже знака эффекта для разных образцов в керамики в одной и той же среде.

Мы не располагаем пока достаточным набором фактов для построения окончательной модели описанных явлений, но решимся тем не менее высказать предположение, которое позволяет интерпретировать имеющиеся. Известно, что массоперенос в твердую фазу может осуществляться путем либо объемной диффузии, либо диффузии граничной (по границам зерен и микротрещинам [6]), либо, наконец, путем продвижения по границам зерен и по микротрещинам фронта фазы, состоящей из молекулы среды, в которой находится образец. Последний из названных процессов происходит значительно быстрее, чем процесс атомной диффузии, и определяет развитие трещин в образце и, наконец, его диспергирование. В [7] было показано, что такие же процессы могут происходить и в газовой среде, если молекулы газа образуют с веществом матрицы устойчивые при данной температуре соединения, в частности двумерные адсорбционные фазы. Водород и азот, как известно [8], адсорбируются на поверхностях твердых тел даже при комнатной температуре. Что же касается бензонитрила, то он смачивает керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Факт образования и развития трещин при взаимодействии керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с водой обнаружен и исследован в [9]. В конце концов он приводит к разрушению образца. Распространяющаяся по поверхности зерна или трещины фаза расширяет берега трещины, происходит движение трещины, а в ее перемещающемся устье создаются огромные механические напряжения — до величины порядка предела разрушения, т.е.  $10^5$ — $10^6$  кГ/см<sup>2</sup> [10]. Материал керамики в областях, прилегающих к устью трещины, оказывается, таким образом, под гигантским давлением, что приводит к локальному изменению температуры сверхпроводящего перехода. Согласно [11] барический коэффициент, измеренный в диапазоне давлений  $p \leq 19$  кбар, для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  составляет  $dT_c/dp = 0,05$  К/кбар. Ясно, что в области, где

механические напряжения могут достигать указанных выше значений, величина  $T_c$  может возрасти на несколько десятков градусов. Разумеется, для обнаружения изменения  $T_c$  по резистивным параметрам необходимо, чтобы области сильных механических напряжений вблизи устьев разных трещин были переколяционно связаны, например так, как показано на рис.2. Как только продвигающаяся трещина достигает поперечной ей границы зерна или поры, две части кристаллита или два зерна оказываются разделенными поверхностной фазой. Одновременно, разумеется, исчезают механические напряжения, так как перестает существовать устье трещины, служащее концентратором напряжений, локальное изменение критических параметров исчезает, и они возвращаются к исходными значениям.

Дальнейшая экспозиция керамики в газе или в жидкости приводит к проникновению инородных молекул по границам зерен и трещинам в них, расположенным дальше от поверхности образца. Все описанные выше процессы продолжаются. Ясно, что переколяционные соотношения для движущихся, исчезающих и рождающихся областей больших механических напряжений изменяются во времени стохастически. Это должно приводить к нестабильности эффекта во времени, что объясняет "странные" явления цикличности изменений  $T_c$ . В рамках описанного механизма ясно, что должна иметь место сильная зависимость эффекта от размеров зерен. В монокристаллах и керамике с большими размерами зерен эффект может вообще отсутствовать, так как при больших расстояниях между концентраторами механических напряжений не будет осуществляться образование переколяционных каналов из "сжатых" областей. Именно это может быть причиной отсутствия эффекта в работе [3].

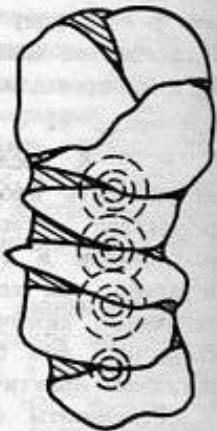


Рис.2. Образование областей с повышенным локальным давлением (пунктирные линии) в результате расклинивания межзеренных промежутков.

#### Список литературы

1. Matthews D.N., Baily A., Vaile R.A. — Nature, 1987, vol.328, p.786—787.
2. Taylor K.N.R., Baily A., Matthews D.N. — Physica, 1988, vol.153-155, p.349—350.
3. Collis N.D., Rose-Jnnes A.C. — Nature, 1989, vol.338, №6214, p.383.
4. Morita H. et al. — Physics, 1987, vol.1489, p.449—452.
5. Reilly J.J. et al. — Phys. Rev. B, 1987, vol.36, №10, p.5694—5697.
6. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984, с.174.
7. Кошкин В.М., Мильнер А.П. — Письма в ЖТФ, 1983, т.9, вып.23, с.1431—1435.
8. Дешман С. Научные основы вакуумной техники. — М.: Мир, 1964, с.238.
9. Kishida S. et al. — Jap.J. Appl. Phys, 1988, vol. 27, №9, p.1616—1619.
10. Фридель Ж. Дислокации — М.:Мир, 1967, с.387.
11. Griessen R. — Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, №10, p.5284—5290.